

PCT/JP2004/009127

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

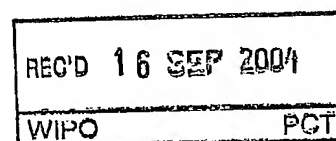
26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 0 8 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 7 9 0 8 2]



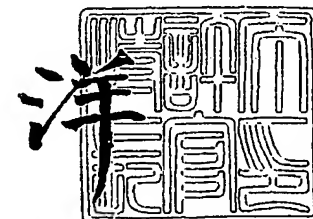
出 願 人 積水化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 9 2 4 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00230
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 4/12
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 伊井 大三
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 一谷 基邦
【特許出願人】
 【識別番号】 000002174
 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033891
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストであって、前記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{60} と、剪断速度 600 s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{600} との比(η_{60}/η_{600})が2.0～5.0であることを特徴とするスクリーン印刷用導電ペースト。

【請求項 2】

変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストであって、前記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、1Hz、応力 1000 Pa における位相角が 87° 以上であることを特徴とするスクリーン印刷用導電ペースト。

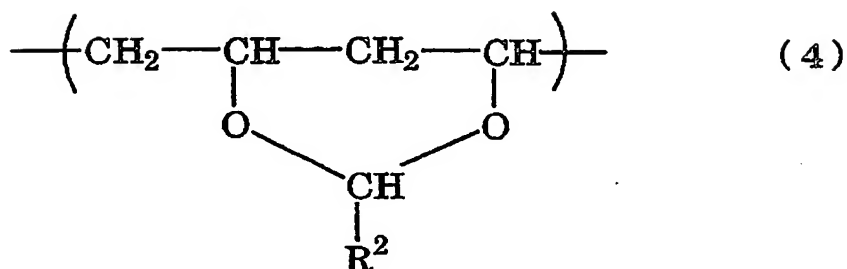
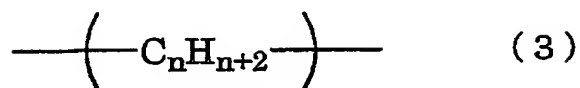
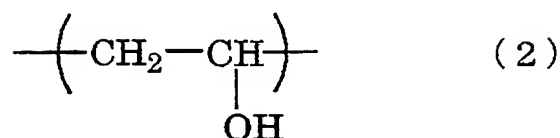
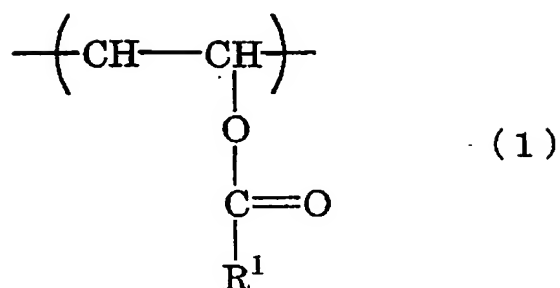
【請求項 3】

変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストであって、前記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、25℃において剪断速度を 600 s^{-1} から 60 s^{-1} に変化させたときに、E型粘度計を用いて測定した剪断速度 600 s^{-1} ときの粘度 η_{600} と、剪断速度を 60 s^{-1} に変化させてから10秒後の粘度 η_{60} との比($\eta_{600} \rightarrow 60/\eta_{600}$)が1.9以上であることを特徴とするスクリーン印刷用導電ペースト。

【請求項 4】

変性ポリビニルアセタール樹脂は、下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなるものであることを特徴とする請求項1、2又は3記載のスクリーン印刷用導電ペースト。

【化1】



式中、 R^1 は、炭素数 1～20 の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 R^2 は、水素、炭素数 1～20 の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 n は 1～8 の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式 (1) で表される構造単位の含有量は 0.001～20 モル%、一般式 (2) で表される構造単位の含有量は 20～58 モル%、一般式 (3) で表される構造単位の含有量は 1～20 モル%、一般式 (4) で表される構造単位の含有量は 32～78 モル%である。

【書類名】明細書

【発明の名称】スクリーン印刷用導電ペースト

【技術分野】

【0001】

本発明は、スクリーン印刷性に優れ、しかも、セラミックグリーンシートとの接着性及び熱分解性に優れるスクリーン印刷用導電ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、種々の電子機器に搭載される電子部品の小型化、積層化が進んでおり、多層回路基板、積層コイル、積層セラミックコンデンサ等の積層型電子部品が広く使用されている。そのうちの、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造されている。

まず、ポリビニルブチラル樹脂やポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等の混合装置により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。このスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、またはSUSプレート等の支持体面に流延して、これを加熱等により、溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

【0003】

次に、得られたセラミックグリーンシート上に、内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得て、この積層体中に含まれるバインダー樹脂成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼結体の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

【0004】

このとき、内部電極を形成するのに用いる導電ペーストとしては、通常、主に電極を構成するパラジウムやニッケル等の金属材料と塗布するセラミックグリーンシート表面に適合する有機溶剤と、エチルセルロース等のバインダー樹脂とで構成される（例えば、特許文献1）。

しかし、近年積層セラミックコンデンサには更なる高容量化が求められており、より一層の多層化、薄膜化が検討されている。このように極めて薄膜化が進んだ積層セラミックコンデンサを、従来のエチルセルロースをバインダー樹脂とした導電ペーストを用いて製造した場合、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いたセラミックグリーンシートとの接着性が劣るため、いわゆるデラミネーションと呼ばれる層間剥離が発生しやすく、また、エチルセルロース自体の熱分解性が劣るため、上記積層体を脱脂処理した場合、焼成後にカーボン成分が残留し、電気特性を損なうといった問題点があった。

【0005】

これに対して、セラミックグリーンシートのバインダー樹脂であるポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いた導電ペーストを用いれば、このような層間剥離の問題を解決できると考えられる。しかしながら、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とした導電ペーストでは、スクリーン印刷により導電ペーストを印刷しようとしても、糸引きや目詰まりといった問題を生じ、結果的に版離れが悪くなったり、厚み精度が落ちたりして、パターンを鮮明に描画できずに生産歩留まりを低下させるといった問題があった。

【0006】

【特許文献1】特公平3-35762号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、スクリーン印刷性に優れ、しかも、セラミックグリーンシートとの接着性及び熱分解性に優れるスクリーン印刷用導電ペーストを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストであって、前記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で測定した粘度が6.0 Pa・sとなるように調整した α -テルピネオール溶液において、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で測定した粘度 η_{60} と、剪断速度600 s⁻¹の条件で測定した粘度 η_{600} との比(η_{60}/η_{600})が2.0~5.0であるスクリーン印刷用導電ペーストである。

本発明は、変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストであって、前記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で測定した粘度が6.0 Pa・sとなるように調整した α -テルピネオール溶液において、1 Hz、応力1000 Paにおける位相角が87°~90°であるスクリーン印刷用導電ペーストである。

本発明は、変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストであって、前記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で測定した粘度が6.0 Pa・sとなるように調整した α -テルピネオール溶液において、25℃において剪断速度を600 s⁻¹から60 s⁻¹に変化させたときに、E型粘度計を用いて測定した剪断速度600 s⁻¹ときの粘度 η_{600} と、剪断速度を60 s⁻¹に変化させてから10秒後の粘度 η_{60} との比($\eta_{600} \rightarrow 60/\eta_{60}$)が1.9以上であるスクリーン印刷用導電ペーストである。

以下に本発明を詳述する。

【0009】

本発明者らは、導電ペーストをスクリーン印刷する工程を詳細に検討し、良好なスクリーン印刷を行うためには、導電ペーストに塗工性、版離れ性及び形状保持性の3つの異なる性能が要求されることを見出した。即ち、導電ペーストをスクリーン印刷するには、通常、印刷面上にパターンが形成された版を重ね、その上から導電ペーストをスキージを用いて塗工し、次いで、版を垂直に持ち上げて版を印刷面から剥離する操作を行う。この際、まず塗工時に導電ペーストが版のパターン内に確実に充填されること(塗工性)、版を持ち上げる際に導電ペーストが版に付着したり糸を引いたりすることなく離れること(版離れ性)、版を剥離した後に残される導電性ペーストからなるパターンが自重等により型崩れしないこと(形状保持性)が重要である。

本発明者らは、更に鋭意検討の結果、特定の性質を有する変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いることにより、塗工性、版離れ性及び形状保持性のそれぞれに優れた導電ペーストが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で測定した粘度が6.0 Pa・sとなるように調整した α -テルピネオール溶液において、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で測定した粘度 η_{60} と、剪断速度600 s⁻¹の条件で測定した粘度 η_{600} との比(η_{60}/η_{600})の下限が2.0、上限が5.0である変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストは、特に塗工性に優れる。

【0011】

導電ペーストをスキージを用いてパターンが形成された版上に塗工する際に、均一な塗工を実現するためにはスキージにより容易に塗り広げられるようにある程度高い粘度が必要である。一方、版のパターン内に入った導電ペーストが偏ることなくパターン中に均一に充填されるためには十分に粘度が低い必要がある。即ち、スキージにより圧力をかける前後において、大きな粘度の変化が必要である。このような性質はチキソトロピー性と呼ば

れるものであり、上記 η_{60} / η_{600} は、チキソトロピー性を示す指数のひとつである。

η_{60} / η_{600} が 2.0 未満であると、塗工時の粘度が低すぎて均一に塗り広げられなかったり、版のパターン内に入った導電ペーストの粘度が高すぎてパターン内に均一に広がらなかったりする。5.0 を超えると、塗工時の粘度が高すぎて均一に塗り広げられなかったりする。好ましい下限は 2.3、好ましい上限は 3.0 である。

【0012】

なお、E 型粘度計を用いて 25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液を用いたのは、通常用いられる導電ペースト中におけるバインダー樹脂の濃度や導電ペーストの粘度等を考慮して、該変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とした場合のモデル導電ペーストを想定したためである（以下、同様）。

【0013】

E 型粘度計を用いて 25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、1 Hz、応力 1000 Pa における位相角の下限が 87° 、上限が 90° である変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストは、特に版離れ性に優れる。

【0014】

導電ペーストを塗工した後、版を剥離する際に導電ペーストが版に付着したり糸を引いたりすることなく離れることが要求される。位相角とは物体の粘性と弾性との比を示す値であり、ペーストのような粘性体では一般的に 90° に近いほど粘性的で水のように切れがよいとされている。1 Hz、応力 1000 Pa における位相角 87° 未満であると、版を剥離する際のペーストの切れが悪く糸引きが多く生じる。

なお、位相角は一定周波数を印加しながら測定する動的粘弾性測定法により測定することができる。また、1 Hz、応力 1000 Pa における位相角としたのは、通常の工程において版の剥離の際にペーストに印加される応力を考慮したものである。

【0015】

E 型粘度計を用いて 25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、25℃において剪断速度を 600 s^{-1} から 60 s^{-1} に変化させたときに、E 型粘度計を用いて測定した剪断速度 600 s^{-1} ときの粘度 η_{600} と、剪断速度を 60 s^{-1} に変化させてから 10 秒後の粘度 η_{60} との比 ($\eta_{600} - 60 / \eta_{600}$) が 1.9 以上である変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストは、特に形状保持性に優れる。

【0016】

上述のようにパターンが形成された版上に導電ペーストを塗工したとき、パターン内に侵入した導電ペーストは、偏ることなくパターン中に均一に充填されるためには充分に粘度が低い必要がある。一方、版を剥離した後も粘度が低いままであると、自重により型崩れしてしまいパターン形状を保持することができない。従って、チキソトロピー性を発揮していったん粘度が低下した導電ペーストは、パターン内に充填した後は、速やかに粘度が上昇する必要がある。 $\eta_{600} - 60 / \eta_{600}$ は、圧力をかけて低粘度化した樹脂溶液から圧力を除いたときに、どの程度粘度が回復するかを示すものである。ここで 10 秒後の粘度としたのは、パターン内に導電ペーストが充填する時間、及び、通常の工程において塗工から版の剥離までに要する時間を考慮したものである。

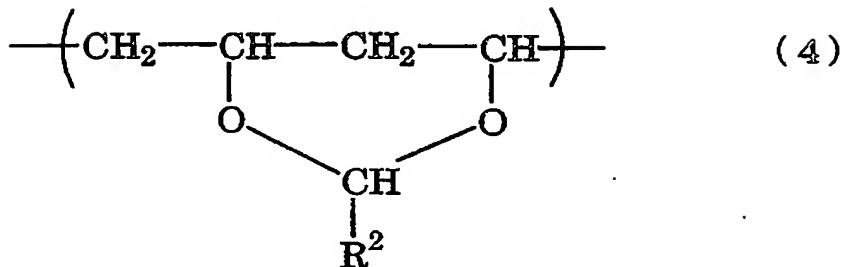
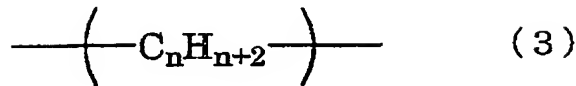
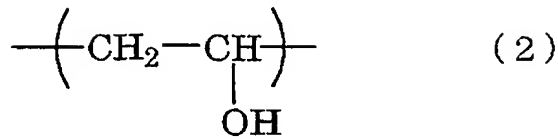
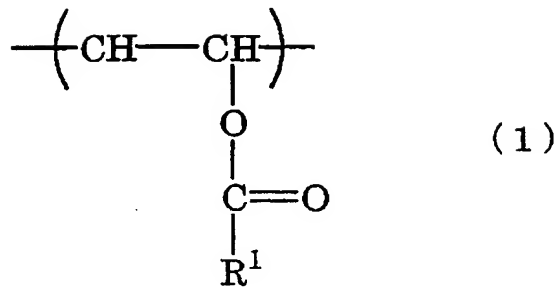
$\eta_{600} - 60 / \eta_{600}$ が 1.9 未満であると、版を剥離した際の導電ペーストの粘度が低すぎて、パターン形状を保持できない。好ましくは 2.0 以上である。

【0017】

これらの性能を満たす変性ポリビニルアセタール樹脂としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (1)、(2)、(3) 及び (4) で表される構造単位からなるものが好適である。

【0018】

【化1】



式中、 R^1 は、炭素数 1～20 の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 R^2 は、水素、炭素数 1～20 の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 n は 1～8 の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式 (1) で表される構造単位の含有量は 0.001～20 モル%、一般式 (2) で表される構造単位の含有量は 20～58 モル%、一般式 (3) で表される構造単位の含有量は 1～20 モル%、一般式 (4) で表される構造単位の含有量は 32～78 モル%である。

【0019】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアセタールに類似の構成を有することにより、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とするセラミックグリーンシートとの接着性に極めて優れる。また、各構成単位の比率や R^1 、 R^2 の選択、又は、 n の選択により、粘度、チキソトロピー性及び位相角等の諸性質を調整することができることから、上記パラメータを満たした塗工性、版離れ性又は形状保持性に優れるスクリーン印刷用導電ペーストを得ることができ、更に、これら 3 つの性能を同時に満足するスクリーン印刷用導電ペーストを得ることもできる。

【0020】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、 α -オレフィン単位の含有量の好ましい下限は 1 モル%、好ましい上限は 20 モル%である。1 モル%未満であると、得られる導電ペーストの熱分解性が劣ることがあり、20 モル%を超えると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣りバインダー樹脂として用いることができなかつたり、得られた

導電ペーストの経時粘度安定性が悪化したりすることがある。より好ましい下限は2モル%、より好ましい上限は15モル%である。

【0021】

上記 α -オレフィン単位としては特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等に由来する単位が挙げられる。なかでも、エチレンに由来するエチレン単位であることが好適である。

【0022】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度としては特に限定はされないが、好ましい下限は300、好ましい上限は2400である。300未満であると、スクリーン印刷して得られた塗膜の強度が劣り、クラック等が入りやすくなることがあり、2400を超えると、導電ペーストの粘度が高くなりすぎて、ハンドリング性が低下することがある。

【0023】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、更に、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有してもよい。これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有することにより、上記変性ポリビニルアセタール樹脂に経時粘度安定性等を付与することができる。ただし、これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する場合であっても、その含有量は2.0モル%未満であることが好ましい。

【0024】

このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、 α -オレフィン単位の含有量が1~20モル%、ケン化度が80モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。

上記変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルと α -オレフィンとを共重合した共重合体をケン化することにより得ることができる。この場合に用いるビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、なかでも経済的な観点から酢酸ビニルが好適である。また、上記エチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する変性ポリビニルアセタール樹脂を得る場合には、更にエチレン性不飽和単量体を共重合させる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と α -オレフィンとを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

【0025】

また、上記変性ポリビニルアルコールのケン化度の下限は80モル%である。80モル%未満であると、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が困難になり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難となる。

【0026】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。アセタール化の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、塩酸等の酸触媒の存在下で上記変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

【0027】

上記アセタール化に用いるアルデヒドとしては特に限定されず、例えばホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒドを含む)、アセトアルデヒド(パラアセトアルデヒドを含む)、

プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでも、アセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが、生産性と特性バランス等の点で好適である。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】

上記アセタール化のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度で40～78モル%の範囲が好ましい。全アセタール化度が40モル%未満では樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。全アセタール化度が78モル%を超えると、残存水酸基が少なくなって変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。

なお、本明細書において、アセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール化度のモル%を計算する。

【0029】

本発明のスクリーン印刷用導電ペーストは、上記変性ポリビニルアセタール樹脂の他に、金属材料及び有機溶剤を含有する。

上記金属材料としては十分な導電性を示すものであれば特に限定されず、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅やこれらの合金等からなる微粒子等が挙げられる。これらの金属材料は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記有機溶剤としては、上記バインダー樹脂を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、 α -テルピネオール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；ターピネオールアセタート等が挙げられる。

【0030】

また、本発明のスクリーン印刷用導電ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で、上記変性ポリビニルアセタール樹脂以外のバインダー樹脂、例えば、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等を併用してもよい。ただし、この場合であっても、上記変性ポリビニルアセタール樹脂の含有量の好ましい下限は30重量%である。更に、本発明のスクリーン印刷用導電ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

【0031】

本発明のスクリーン印刷用導電ペーストにおける上記バインダー樹脂の配合量としては特に限定されないが、金属材料100重量部に対して好ましい下限は3重量部、好ましい上限は25重量部である。3重量部未満であると、導電ペーストの成膜性能が劣ることがあり、25重量部を超えると、脱脂・焼成後にカーボン成分が残留しやすくなる。より好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は15重量部である。

【0032】

本発明のスクリーン印刷用導電ペーストを製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記変性ポリビニルアセタール樹脂、金属材料、有機溶剤及び必要に応じて添加する各種添加剤をブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法が挙げられる。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、スクリーン印刷性に優れ、しかも、セラミックグリーンシートとの接着性及び熱分解性に優れるスクリーン印刷用導電ペーストを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0035】

(試験例1)

重合度1700、エチレン含有量4モル%、ケン化度99モル%の変性ポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃、5時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

【0036】

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆ (ジメチルスルホキサイド) に溶解し、¹³C-NMR (核磁気共鳴スペクトル) を用いてアセタール化度を測定したところ、ブチラール化度は70モル%であった。

【0037】

有機溶剤としてα-テルピネオールを使用して得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を溶解し、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で測定した粘度が6.0 Pa・sである変性ポリビニルアセタール樹脂溶液 (ビヒクル) を調製した。

【0038】

また、金属材料としてニッケル微粒子 (三井金属社製、「2020SS」) 100重量部に対して、得られた変性ポリビニルアセタール樹脂7重量とα-テルピネオール60重量部とを加え、三本ロールで混練してスクリーン印刷用導電ペーストを得た。

【0039】

(試験例2)

アルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物 (重量比6:1) を用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は76モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及びスクリーン印刷用導電ペーストを調製した。

【0040】

(試験例3)

アルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物 (重量比1:2) を用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は71モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及びスクリーン印刷用導電ペーストを調製した。

【0041】

(試験例4)

アルデヒドとしてアセトアルデヒドを用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は73モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及びスクリーン印刷用導電ペーストを調製した。

【0042】

(試験例5)

バインダー樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂 (積水化学工業製、エスレックB「BH-S」) を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及びスクリーン印刷用導電ペーストを調製した。

【0043】

(試験例6)

バインダー樹脂として、エチルセルロース（ダウ社製、「STD-100」）を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及びスクリーン印刷用導電ペーストを調製した。

【0044】

(評価)

試験例1～6で調製したビヒクル及びスクリーン印刷用導電ペーストについて、以下の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。）

【0045】

(1) 塗工性評価

(1-1) η_{60} / η_{600} の測定

得られたビヒクルについて、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60 s⁻¹の条件で粘度 η_{60} を、剪断速度600 s⁻¹の条件で粘度 η_{600} を測定し、比(η_{60} / η_{600})を求めた。

【0046】

(1-2) 塗工性の評価

ポリビニルブチラル樹脂（積水化学工業製、エスレックB「BM-S」、重合度800）10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解し、更に、可塑剤としてジブチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム（堺化学工業製「BT-01（平均粒径0.3 μm）」）100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。得られたスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約5 μmになるように塗布し、常温で1時間風乾し、熱風乾燥機、80℃で3時間、続いて120℃で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

【0047】

ミノグループ社製スクリーン印刷機（ミノマツY-3540）とSXスクリーン版（SX300B）とを用いて、スクリーン印刷用導電ペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準により塗工性を評価した。

○：印刷面のスクリーン印刷用導電ペーストに擦れが全く認められない

×：印刷面のスクリーン印刷用導電ペーストに擦れが認められた

【0048】

(2) 版離れ性評価

(2-1) 位相角の測定

得られたビヒクルについて、E型粘度計を用いて、1 Hz、応力1000 Paの条件で位相角を測定した。

【0049】

(2-2) 版離れ性の評価

(1-2)と同様の方法によりスクリーン印刷用導電ペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準により版離れ性を評価した。

○：印刷面の糸状のスクリーン印刷用導電ペーストが全く認められない

×：印刷面の糸状のスクリーン印刷用導電ペーストが認められた

【0050】

(3) 形状保持性評価

(3-1) $\eta_{600} \rightarrow 60 / \eta_{600}$ の測定

得られたビヒクルについて、25℃において剪断速度を600 s⁻¹から60 s⁻¹に変化させたときに、E型粘度計を用いて剪断速度600 s⁻¹ときの粘度 η_{600} 及び剪断

速度を 60 s^{-1} に変化させてから 10 秒後の粘度 η_{60} を測定し、比 ($\eta_{600} \rightarrow 60 / \eta_{600}$) を求めた。

【0051】

(3-2) 形状保持性の評価

(1-2) と同様の方法によりスクリーン印刷用導電ペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準により形状保持性を評価した。

○: 印刷面のスクリーン印刷用導電ペーストにタレが全く認められない

×: 印刷面のスクリーン印刷用導電ペーストにタレが認められた

【0052】

(4) 接着性評価

(1-2) と同様の方法により作製したセラミックグリーンシートを 5 cm 角の大きさに切断し、これにスクリーン印刷用導電ペーストをスクリーン印刷たものを 100 枚積重ね、温度 70°C 、圧力 150 kg/cm^2 、10 分間の熱圧着条件で圧着して、セラミックグリーンシート積層体を得た。

得られたセラミックグリーンシート積層体を窒素雰囲気中で、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で 450°C まで昇温し、5 時間保持後、更に昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1350°C まで昇温し、10 時間保持してセラミック焼結体を得た。この焼結体を常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど 50 層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、セラミック層と導電層とのデラミネーションの有無観察し、以下の基準により接着性を評価した。

○: デラミネーションなし

×: デラミネーションあり

【0053】

【表 1】

	塗工性評価		版離れ性評価		形状保持性評価		接着性評価
	η_{60} / η_{600}	評価	位相角($^\circ$)	評価	$\eta_{600 \rightarrow 60} / \eta_{600}$	評価	
試験例 1	2.80	○	88.1	○	2.59	○	○
試験例 2	2.46	○	87.7	○	2.59	○	○
試験例 3	2.85	○	86.6	×	1.89	×	○
試験例 4	1.90	×	88.9	○	1.86	×	○
試験例 5	1.95	×	86.8	×	1.85	×	○
試験例 6	2.78	○	90.0	○	2.61	○	×

表 1 より、従来から用いられるエチルセルロースをバインダー樹脂した試験例 6 で作製したスクリーン印刷用導電ペーストでは、塗工性、版離れ性及び形状保持性には優れるものの、接着性に劣る。また、ポリビニルブチラル樹脂をバインダー樹脂した試験例 5 で作製したスクリーン印刷用導電ペーストでは、接着性には優れるものの、塗工性、版離れ性及び形状保持性の全てにおいて劣っていた。

一方、変性ポリビニルアセタールをバインダー樹脂した試験例 1、2、3 又は 4 で作製したスクリーン印刷用導電ペーストは接着性に優れるうえ、試験例 3 で作製したスクリーン印刷用導電ペーストは塗工性に優れ、試験例 4 で作製したスクリーン印刷用導電ペーストは版離れ性に優れ、更に、試験例 1 及び 2 で作製したスクリーン印刷用導電ペーストは塗工性、版離れ性及び形状保持性の全てにおいて優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明によれば、スクリーン印刷性に優れ、しかも、セラミックグリーンシートとの接着性及び熱分解性に優れるスクリーン印刷用導電ペーストを提供することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 スクリーン印刷性に優れ、しかも、セラミックグリーンシートとの接着性及び熱分解性に優れるスクリーン印刷用導電ペーストを提供する。

【解決手段】 変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とする導電ペーストであって、前記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60 s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{60} と、剪断速度 600 s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{600} との比 (η_{60}/η_{600}) が2.0～5.0であるスクリーン印刷用導電ペースト。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-079082
受付番号	50400451994
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成16年 3月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月18日

特願 2004-079082

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社